

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59197447  
PUBLICATION DATE : 09-11-84

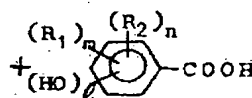
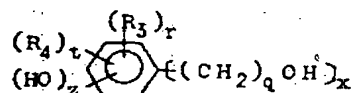
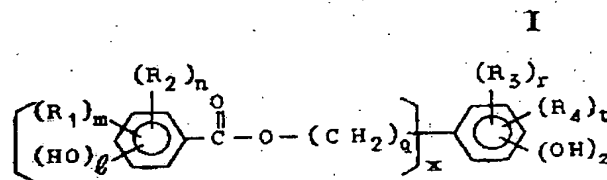
APPLICATION DATE : 26-04-83  
APPLICATION NUMBER : 58072177

APPLICANT : MITSUI PETROCHEM IND LTD;

INVENTOR : KAWAMOTO KEIJI;

INT.CL. : C08L 23/02 C08K 5/10

TITLE : CHLORINE WATER-RESISTANT  
POLYOLEFIN COMPOSITION



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a polyolefin compsn. having excellent chlorine water resistance and suitable for use as a material for the production of water pipe, by blending a specified benzoic acid derivative with a polyolefin.

CONSTITUTION: 0.01~3pts.wt. compd. of formula I (wherein  $R_1 \sim R_4$  are each H, a substd. or unsubstituted hydrocarbon group;  $m+n, l, z$  are each 1~2;  $r+t, x$  are each 1~4;  $q$  is 0~6) is blended with 100pts.wt. polyolefin such as polyethylene or polypropylene. An example of the compd. of formula I is 4'-hydroxyphenyl 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoate. The compd. of formula I can be obt'd. by esterifying a polyhydroxybenzene of formula II or a hydroxyphenylalkanol with a benzoic acid of formula III.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

Am3

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑭ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開  
 昭59-197447

⑥ Int. Cl.  
 C 08 L 23/02  
 C 08 K 5/10

識別記号  
 CAB

庁内整理番号  
 6681-4J

③ 公開 昭和59年(1984)11月9日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 耐塩素水性ポリオレフィン組成物

広島県佐伯郡廿日市町阿品四丁目30番6号

⑱ 特 願 昭58-72177

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社

⑳ 出 願 昭58(1983)4月26日

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 発 明 者 山中徹

㉒ 代 理 人 弁理士 山口和

大竹市御園一丁目2番6号

㉓ 発 明 者 河本圭司

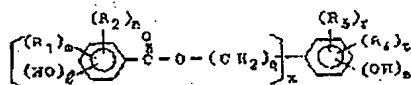
明 細 書

1. 発明の名称

耐塩素水性ポリオレフィン組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリオレフィン100重量部に下記一般式の化合物を0.01ないし3重量部配合してなることを特徴とする耐塩素水性ポリオレフィン組成物、但し一般式



(ここで  $R_1 \sim R_4$  は水素または置換基を有するか有しない炭化水素基であり、 $m+n$ 、 $p$ 、 $q$  は1または2、 $r+s$ 、 $x$  は1ないし4、 $q$  は0ないし6の整数である)

- (2)  $q$  が0または1である特許請求の範囲第(1)項記載の耐塩素水性ポリオレフィン組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐塩素水性に優れたポリオレフィン組成物に関する。

従来より給水・給湯用配管材料としては、亜鉛鍍金鋼管、銅管あるいは鉛管などの金属管が使用されているが、銅管の場合は銅による赤水あるいは黒水の発生、鋼管の場合は電蝕によるピンホールの発生あるいは赤水の発生などの欠点があり、新しい配管材料が求められている。すでに一部では鉛、電蝕によるピンホールが発生しないポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリイソブテン等の合成樹脂製の配管が使用されつつある。中でもポリエチレンやポリイソブテンなどのポリオレフィン合成樹脂のなかでも化学的に安定で、成形し易く、安価であることから、今後急速に従来の金属管との代替が進展するものと期待されている。すなわちポリエチレンは強度が大きく、クリープ特性、耐ストレスクラック性、可撓性に優れるので、上水道等の給水

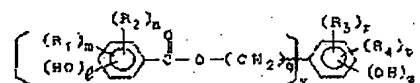
特開昭53-197447(2)

管として期待できるが、一方で塩素を多く含んだ水と接した場合、水泡が生じ、甚だしい場合は剥離を起こして、たとえば給水弁を閉塞させたりすることがある。またポリ-1-ブテンは、耐圧強度、高温での内圧クリープ耐久性、高・低温特性、耐寒性、可撓性に優れることから、ポリエチレンのような給水管用途以外に給湯管用途にも利用できるが、やはりポリエチレンと同様に塩素を多く含んだ水によって化学劣化を起こす場合がある。このようなポリオレフィンの塩素含有水による劣化は、前述のような銅管-閉塞の問題以外にも、機械的強度の低下や可撓性の低下を招く。一般に、給水管や給湯管は、壁の内部や床下等の人の目に付かず余り目立たない狭い場所に敷設されるので、敷設後の再工事は難しく、また経済的にも不利である。従つて一度敷設すると、なるべく長期間、できれば半永久的に故障せずに使用することが好ましい。とくに近年、都市部の水質悪化に伴つて、殺菌のため多量の塩素を使用するようになって来ているので、ポリオレフィンの耐

塩素水性向上が即給水、給湯用途の拡大に結びつくのである。

本発明者らは、以上のような現状に鑑み、何とかポリオレフィンの耐塩素水性を改善せんものと鋭意研究の結果、耐塩素水性をポリオレフィンに付与する新しい化合物を見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、ポリオレフィン100重量部に下記一般式の化合物を0.01ないし3重量部配合してなることを特徴とする耐塩素水性ポリオレフィン組成物、但し一般式



(ここで $R_1 \sim R_4$ は水素または置換基を有するか有しない炭化水素基であり、 $m, n, p, q, r, v$ は1または2、 $x+y, x$ は1ないし4、 $q$ は0ないし6の整数である)に関する。

本発明のポリオレフィンとしては、エチレン、

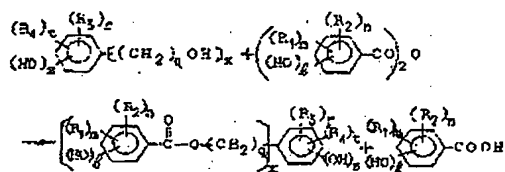
プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体またはこれら2種以上のモノマーからなる共重合体、さらには $\alpha$ -オレフィンと他の共重合可能なモノマー、たとえばスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等との共重合体、また別にはこれらのもの同族あるいは他の融可塑性樹脂とのブレンド物、ブロック共重合体、グラフト共重合体、さらに別にはこれらのマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸変性物といった如何なるポリオレフィンでもよい。これらの中ではポリエチレン、ポリ-1-ブテンが好ましく、たとえばポリエチレンとしては、高圧法、中圧法および低圧法で製造されるエチレンの単独重合体、エチレンと他の $\alpha$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等との共重合体、エチレンと炭素数8以下のアルカジエ

ン、たとえばプロピジエン、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、ビベリレン、1,4-ペンタジエン等との共重合体、エチレンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、アクリル酸、メタアクリル酸との共重合体あるいは前記エチレンの単独重合体またはエチレン共重合体のマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸変性物であつて、エチレンを主体とした重合物を挙げることができる。ポリ-1-ブテンとしては、1-ブテンの単独重合体あるいは1-ブテンと10モル%以下の他の $\alpha$ -オレフィン、例えばエチレンおよび/またはプロピレン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等との共重合体および/または50重量%以下の他の $\alpha$ -オレフィン重合体との混合体であり、通常メルトフローレート(以下MFR)は0.1ないし50g/10min(ASTM D 1238)の範囲のものを挙げることができる。

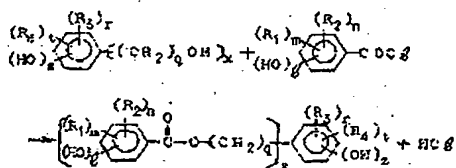
前述のポリオレフィンに配合する他の成分である化合物は、下記一般式で示される化合物である。



- (2) 前述の一般式の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $OH$  を置換基とする安息香酸類無水物とエステル化反応を行う方法



- (3) 前述の一般式の  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $OH$  を置換基とする安息香酸類塩化物とエステル化反応を行う方法



を挙げることができる。これらの合成に当つては、安息香酸類を用いるとき（前記(1)の反応）はペタトレンスルホン酸などの酸媒の存在下に、安息香酸類無水物および安息香酸類塩化物を用いると

ないし 0.5 重量部、好ましくは 0.05 ないし 1 重量部、等に好ましくは 0.1 ないし 0.6 重量部配合する。配合量が 0.01 重量部未満では耐塩素水性の効果は不充分であり、3 重量部を越えるとブリードアウトを伴ったり、引張り降伏応力の低下などを生じるので好ましくない。

本発明の耐塩素水性ポリオレフィンには、そのほかポリオレフィンに配合することのできる公知の種々の配合剤、すなわち耐熱安定剤、耐候安定剤、溶剤、帯電防止剤、防曇剤、解凍または有機の光硬化剤、染料、顔料等を配合してもかまわない。かかる配合剤の具体例としては、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,3,5-トリス(4-*tert*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルフェニル)イソシアネート、*p*-オクタデシル-3(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、

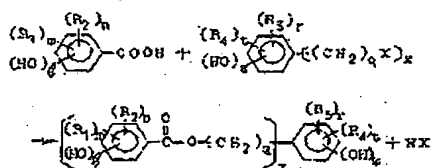
#### 特開昭59-19747(4)

きは（前記(2)および(3)の反応）ビリジンの電子受容体の存在下に反応を行う。

また前記(1)～(3)の合成法以外にもハロメチル化された化合物を原料として合成しても一般式の化合物を得ることができる。

すなわち、

- (4) 前述の(1)～(3)で使用する安息香酸類と前述の一般式の  $R_3$ 、 $R_4$ 、 $OH$  を置換基とするヒドロキシフェニルベンジルハライド類（下記式で  $X$  は塩素、臭素を要す。）とをビリジンなどの電子受容体の存在下エステル化反応させる方法である。

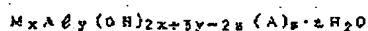


前記一般式の化合物は、ポリオレフィン 100 重量部に対して、単独または 2 種以上混合して 0.01

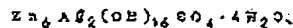
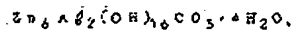
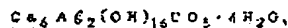
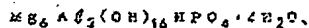
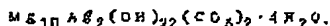
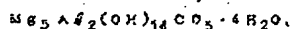
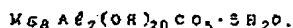
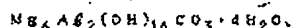
4,4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]チタン、(2,4'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジブチルチオジプロピオネート、ジアミルチオジプロピオネート、ジヘキシルチオジプロピオネート、ジヘプタシルチオジプロピオネート、ジオクタシルチオジプロピオネート、ジノニルチオジプロピオネート、ジデシルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジブチレート、ジステアリルチオジオクタレート、ペンタエリスリットチトラ(2-ラウリルチオプロピオン酸エステル)、ビス

## 特開昭59-197447(5)

(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾイルホスホン酸)モノエチルエステルのニツケル塩、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(4-メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチル-ジフェニルメタン、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビタミンB等の安定剤、ケイ酸塩、アルミナ、炭酸バリウム、カーボンブラック等の充填剤、また別には一般式



(ここでMはMg、CaまたはBa、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、nは0または正数をあらわす)で示される複化合物、たとえば



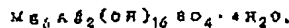
ンドタイプあるいはオフセットタイプが例示できる。またサイジング方法としては、サイジングプレート法、アウトサイドマンドレル法、サイジングボックス法あるいはインサイドマンドレル法がとりうる。

以上に述べた如く、本発明の耐塩素水性ポリオレフィン、塩素含有水と長期間接触しても化学劣化や腐蝕を生じないため、給水用途や給湯用途の各種配管に利用でき、しかも該配管は従来の銅管類に比べ可塑性に富み、各種口径の配管も容易に成形でき、かつ軽微な力で取扱い性に優れる。

以下、実施例に基づいて本発明の内容を更に詳細に説明するが、本発明はその目的を損われない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

## 実施例1～7および比較例1～5

MFR0.8g/10min(ASTM D 1238N)、密度0.915g/cm<sup>3</sup>(ASTM D 1505)のポリ-1-ブテン100重量部に対してステアリン酸カルシウムを0.15重量部および第1表に示す化合物を0.4



Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O等を例示することができる。

本発明の組成物を得る具体的な方法としては、前記のポリオレフィンと一般式(1)の化合物を前記の配合割合で、公知の種々の方法、たとえばローブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、タンブラーブレンダーで混合する方法、あるいは前記ブレンダーで混合後、押出機で造粒する方法、単軸押出機、複軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー等で溶解混練し、造粒あるいは粉砕する方法等を挙げることができる。

また、本発明の耐塩素水性ポリオレフィンを使用して、給水管や給湯管を形成する方法としては、本発明のポリオレフィンを溶融し、ダイを通して押出し、サイジングを行つた後、冷却水槽で冷却し、引取機を通して切断あるいは巻取る方法が例示できる。この時用いる押出機としては、一般には単軸型のメタリングタイプのスクリューが使用でき、ダイはストレートヘッドダイ、クロスヘ

重型型配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、20mmφの押出機で造粒した。造粒されたペレットを用い、200℃の加熱プレスで10分間溶融後、30℃の冷却プレスで10分間加压して、厚さ1mmのプレスシートを作製した。該プレスシートから100mm×150mmの試験片を切り出し、保持具に取付け、有効塩素濃度100ppm、90℃の塩素含有水を1時間あたり1ℓ通水している容器中に浸漬して塩素劣化促進試験を行った。試験片は経時的に取出し、先端部から約10mmの長さで切断した。該切断片を90度の角度で折り曲げたのち、折曲部を顕微鏡(×30倍)で観察して、クラッキングが発生するまでの時間を求めた。結果を第1表に示す。